(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(1914 - 1914) | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. August 2004 (05.08.2004)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/065366 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 207/38. 209/54, 309/14, C07C 255/03, C07D 471/04, 487/04, 491/10, 513/04, A01N 43/16, 43/36, 43/38, 43/90

PCT/EP2004/000036 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Januar 2004 (07.01.2004)

(25) Einrelchungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

20. Januar 2003 (20.01.2003)

103 01 804.2 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-

SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE). (71) Anmelder (nur für US): LUBOS-ERDELEN, Angelika

(Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE).

(72) Erfinder: ERDELEN, Christoph (verstorben).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). LEHR, Stefan [DE/DE]; Frankfurter Allee 8a, 65835 Liederbach (DE). SCHNEIDER, Udo [DE/DE]; Moltkestr. 12, 51373 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Str. 154b, 51381 Leverkusen (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestr. 38, 40764 Langenfeld (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Ackerweg 9, 40789 Monheim (DE). LÖSEL, Peter [GB/DE]; Lohrstr. 90a, 51371 Leverkusen (DE). MALSAM, Olga [DE/DE]; Berghovenerstr. 67, 53227 Bonn (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). WETCHOLOWSKY, Ingo [DE/DE]; Gartenstr. 40764 Langenfeld (DE). BOJACK, Guido [DE/DE]; Hofäckerstr. 23, 65207 Wiesbaden (DE). MYERS, Randy, Allen [US/US]; 129 Barclay Valley Drive, Cary, NC 27560 (US). AULER, Thomas [DE/DE]; Bonner Str. 15, 65812 Bad Soden (DE). HILLS, Martin [GB/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65510 Idstein (DE). HAGEMANN, Hermann [DE/DE]; Sieben Quellen 27, 45665 Recklinghausen (DE). KEHNE, Heinz [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719 Hofheim (DE). ROSINGER, Christopher, Hugh [GB/DE]; Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; Law and Patents, Patents and Licensing, Kaiser-Wilhelm-Allee, 51368 Leverkusen (DE).

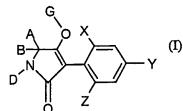
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für iede verfügbare nationale Schutzrechtsart); AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 2.4-DIHALOGEN-6-(C2-C3-ALKYL)-PHENYL SUBSTITUTED TETRAMIC ACID DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: 2,4-DIHALOGEN-6-(C₂-C₃-ALKYL)-PHENYL SUBSTITUIERTE TETRAMSÄURE-DERIVATE



(57) Abstract: The invention relates to novel 2.4-dihalogen-6-(C2-C3-alkyl)-phenyl substituted tetramic acid derivatives of formula (I), wherein A, B, D, G, X, Y and Z have the above mentioned meaning. The invention also relates to several methods and intermediate products for the production and use thereof as pesticides and/or herbicides, in addition to selective herbicidal agents which contain 2.4-dihalogen-6-(C2-C3-alkyl)phenyl substituted tetramic acid derivatives and at least one compound which improves the compatibility of cultivated plants.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue 2,4-Dihalogen-6-(C₂-C₃-alkyl)phenylsubstituierte Tetramsäure-Derivate der Formel (I), in welcher A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, sowie selektiv herbizide Mittel, die 2,4-dihalogen-6-(C2-C3-alkyl)-phenyl substituierte Tetramsäure-Derivate einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbesserte Verbindung andererseits enthalten.

2004/065366 A1

WO 2004/065366 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\u00fcr \u00e4nderungen der Anspr\u00fcche geltenden Frist; Ver\u00f6ffentlichung wird wiederholt, falls \u00e4nderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen. WO 2004/065366 PCT/EP2004/000036

2,4-DIHALOGEN-6-(C2-C3-ALKYL)-PHENYL SUBSTITUIERTE TETRAMSĀURE-DERIVATE

Die Erfindung betrifft neue 2,4-dihalogen-6-(C₂-C₃-alkyl)-phenylsubstituierte Tetramsäure-Derivate, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide. Auch Gegenstand der Erfindung sind selektiv herbizide Mittel, die 2,4-dihalogen-6-(C₂-C₃-alkyl)-phenylsubstituierte Tetramsäure-Derivate einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung andererseits enthalten.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 93/26954, WO 95/20 572, EP-A 0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/31023, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO/98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/09092, WO 01/17972, WO 01/23354 und WO 01/74770).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen

Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend. Weiterhin ist die
Pflanzenverträglichkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

5

10

15

gefunden,

in welcher

X für Halogen steht,

5 Y für Halogen steht und

Z für Ethyl oder n-Propyl steht,

und wenn

10

20

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkoxyalkyl,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten C₃-C₈-Ring, der gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogenalkyl substituiert ist,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenen im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus,

und wenn

G für eine der Gruppen

steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

5

10

15

20

25

- R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch
 Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hetaryl,
- R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl,
- R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus,
- A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

20

- B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl oder
- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus,
- D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D
Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-a) bis (I-g):

(I-a):

(I-g):

(I-d):

(İ-f):

worin

A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 , \mathbb{R}^4 , \mathbb{R}^5 , \mathbb{R}^6 und \mathbb{R}^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-a),

5 in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

Verbindungen der Formel (II),

$$CO_2R^8$$
 $A \rightarrow B$
 $D \rightarrow N$
 O
 Z
 Y

(III)

10 in welcher

15

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, D, R¹, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wobei A auch für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkylthioalkyl stehen darf und A und B auch gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für durch C₁-C₆-Alkoxy substituiertes oder durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes C₃₋₈-Cycloalkyl stehen dürfen (WO 96/ 35 664),

5 α) mit Säurehalogeniden der Formel (III),

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

10 oder

B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),

$$R^1$$
-CO-O-CO- R^1 (IV)

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(C) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei A auch für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkylthioalkyl stehen darf und A und B auch gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für durch C₁-C₆-Alkoxy substituiertes oder durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes C₃₋₈-Cycloalkyl stehen dürfen, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),

15

20

in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei A auch für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkylthioalkyl stehen darf und A und B auch gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für durch C₁-C₆-Alkoxy substituiertes oder durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes C₃₋₈-Cycloalkyl stehen dürfen, jeweils
 - a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),

$$CI \underset{S}{\bigvee} M-R^2$$
 (VI

in welcher

15 M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

ß) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),

 R^2 -Hai (VII)

in welcher

25

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

10

(E) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, D, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei A auch für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkylthioalkyl stehen darf und A und B auch gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für durch C₁-C₆-Alkoxy substituiertes oder durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes C₃₋₈-Cycloalkyl stehen dürfen, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),

$$R^3$$
-SO₂-Cl (VIII)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdümnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(F) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, L, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei A auch für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkylthioalkyl stehen darf und A und B auch gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für durch C₁-C₆-Alkoxy substituiertes oder durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes C₃₋₈-Cycloalkyl stehen dürfen, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),

in welcher

L, R4 und R5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

25 Hai für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- (G) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der Formeln (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei A auch für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkylthioalkyl stehen darf und A und B auch gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für durch C₁-C₆-Alkoxy substituiertes oder durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes C₃₋₈-Cycloalkyl stehen dürfen, jeweils
- 10 mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),

$$R^{10} \sim R^{11}$$
 $N \in (OR^{10})_t$ (XI)

in welchen

- Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),
- t für die Zahl 1 oder 2 und
 - R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- (H) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, D, L, R⁶, R⁷, X,
 20 Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei A auch für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkylthioalkyl stehen darf und A und B auch gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für durch C₁-C₆-Alkoxy substituiertes oder durch minestens ein Heteroatom unterbrochenes C₃₋₈-Cycloalkyl stehen dürfen, jeweils
 - a) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

$$R^6-N=C=L$$
 (XII)

in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

5 ß) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),

$$\mathbb{R}^{6}$$
 \mathbb{N} \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C}

in welcher

10

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdimmungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) sowie einige zusätzlich weiter unten als Komponente b' genannte Verbindungen der Formel (I-a) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide und/oder als Herbizide aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte substituierte, cyclische Ketoenole bei gemeinsamer Anwendung mit den im weiteren beschriebenen, die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Safenern/Antidots) ausgesprochen gut die Schädigung der Kulturpflanzen verhindern und besonders vorteilhaft als breit wirksame Kombinationspräparate zur selektiven Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, wie z.B. in Getreide aber auch Mais, Soja und Reis, verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind auch selektiv-herbizide Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als Komponenten

a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenole der Formel (I), in welcher A, B, D, X, Y, Z und G die oben angegebene Bedeutung haben,

25 oder

- 12 -

- mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I-a), in welcher A und B geb') meinsam, mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C6-Cycloalkył steht, welches durch Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Isobutoxy substituiert ist oder für gesättigtes C6-Cycloalkyl, worin eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist (DE-A-10 146 910) und
- zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbesserte Verbindung aus der folgenden (c') Gruppe von Verbindungen:

5

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-10 methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Di-15 camba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thi-20 azol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-αtrifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyl-25 oxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane²4-(MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)carbodithioate phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acet-30 amid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-35

15

lH-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester 3-carbonsäure-ethylester, (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxychinolin-8-oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4 $chlor methyl sulfonyl-benzol, \qquad 1\hbox{-}[4\hbox{-}(N\hbox{-}2\hbox{-}Methoxybenzoyl sulfamoyl)\hbox{-}phenyl]\hbox{-}3\hbox{-}methyl-harnstoff}$ (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoyl-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, sulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

20 der allgemeinen Formel (IIa)

$$(X^1)_n = \bigcup_{A^1 \subseteq \mathbb{R}^{14}} O$$
 (IIa)

oder der allgemeinen Formel (IIb)

$$X^{3} \longrightarrow X^{2} \longrightarrow \mathbb{R}^{15}$$
 (IIb)

oder der Formel (IIc)

$$R^{16}$$
 N R^{17} (IIc)

wobei

- n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
- 5 A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

- n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
- A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,
- 10 R¹⁴ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 - R¹⁵ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 - R¹⁶ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,
- 15 R¹⁷ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,
- R¹⁸ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁20 C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch
 Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R¹⁷
 für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring

oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

- R¹⁹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- R^{20} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder Tri- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-silyl steht,
- R²¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- 10 X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
- für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IId)

$$O = \begin{pmatrix} R^{23} \\ N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (X^{5})_{n} \\ SO_{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^{4} \end{pmatrix}_{n}$$
(IId)

oder der allgemeinen Formel (IIe)

20

$$R^{25} \xrightarrow[R^{26}]{(X^5)_n} \\ SO_2 \xrightarrow[N]{(X^4)_n}$$
 (IIe)

wobei

- für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht, n
- \mathbb{R}^{22} für Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl steht,
- R^{23} für Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl steht,
- für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkoxy substitu- R^{24} iertes C1-C6-Alkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkylamino oder Di-(C1-C4alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, C3-C6-Cycloalkylthio oder C3-C6-Cycloalkylamino steht,
- für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C1-C4-Alkoxy sub-10 stituiertes C1-C6-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C3-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C3-C6-Cycloalkyl steht,
- für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C1-C4-Alkoxy sub- R^{26} stituiertes C1-C6-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C3-15 C6-Alkenyl oder C3-C6-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R25 für jeweils gegebenenfalls durch C1-C4-Alkyl substituiertes C2-C6-Alkandiyl oder C2-C5-Oxaalkandiyl steht, 20
 - für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C1- X^4 C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy steht, und
 - für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C1-X⁵ C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte 25 Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:
 - steht bevorzugt für Chlor oder Brom, X
 - Υ steht bevorzugt für Chlor oder Brom,

Z steht bevorzugt für Ethyl oder n-Propyl,

und wenn

G bevorzugt für Wasserstoff (a) steht,

dann' steht

- 5 A <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl,
 - B bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder
- A und B <u>bevorzugt</u> gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₈-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist,
- D bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, oder
 - A und D gemeinsam bevorzugt für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiendiylgruppe

und wenn

20

G bevorzugt für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b), R^2 (c), $SO_{\overline{2}}R^3$ (d), R^6 R^5 (e), E (f) oder R^7 (g) steht,

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 dann steht

10

15

20

Property of the property of th

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

- für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,
- R² <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

25 bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

10

30

- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- A <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,
 - B <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, <u>bevorzugt</u> für gesättigtes C₃-C₈
 Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel
 ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₆Alkoxy substituiert ist,
- D bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, oder
 - A und D gemeinsam <u>bevorzugt</u> für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiendiylgruppe.

In den als bevorzugt genamten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

- X steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,
- Y steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,
- 5 Z steht <u>besonders bevorzugt</u> für Ethyl oder n-Propyl,

und wenn

10

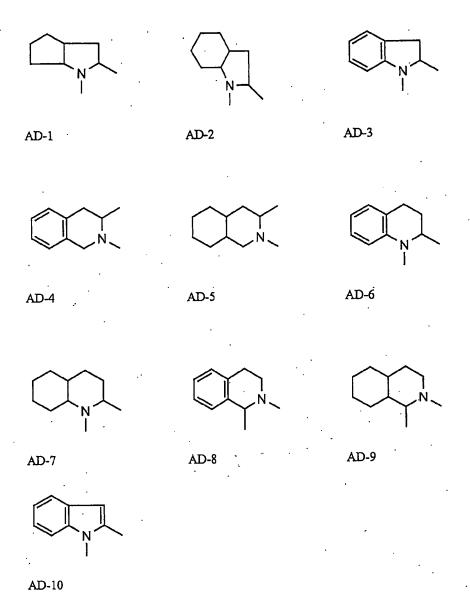
15

20

25

- G besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht, dann steht
- A <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl,
 - $\underline{ \text{besonders bevorzugt}} \text{ für Wasserstoff, } C_1\text{-}C_4\text{-}\text{Alkyl oder } C_1\text{-}C_4\text{-}\text{Alkoxy-}C_1\text{-}C_2\text{-}\text{alkyl oder } C_1\text{-}C_2\text{-}\text{alkyl oder } C_1\text{-}C_2\text{-}C_2\text{-}\text{alkyl oder } C_1\text{-}C_2\text{-}C_2\text{-$
 - A und B <u>besonders bevorzugt</u> gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind; für gesättigtes C₃-C₇-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiert ist,
 - D besonders bevorzugt für Wasserstoff,
 - auch <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy- C₂-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl steht,
 - A und D gemeinsam <u>besonders bevorzugt</u> für eine C₃-C₅-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert ist,

oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10



und wenn

G besonders bevorzugt für eine der Gruppen

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

5

10

15

20

R¹ besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

R² <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R³- <u>besonders bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom,

30

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,
 - A <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₃-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,
- 20 B <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder
 - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, <u>besonders bevorzugt</u> für gesättigtes C₃-C₇-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,
- 25 D besonders bevorzugt für Wasserstoff oder
 - D auch besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy- C₂-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl steht,

A und D gemeinsam besonders bevorzugt für eine C_3 - C_5 -Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiert ist,

oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10

AD-10

In den als besonders bevorzugt genamten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor und Brom, insbesondere für Fluor und Chlor.

- X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,
- Y steht ganz besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,
- Z steht ganz besonders bevorzugt für Ethyl,
- Z steht auch ganz besonders bevorzugt für n-Propyl,

5 und wenn

- G ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht, dann steht
- A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl oder
- A und B ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiert ist,
 - D ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,
- D auch ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
 - A und D gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder
- 20 A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-1

und wenn

G ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

$$\bigcap_{\mathsf{R}^1}^{\mathsf{O}} (\mathsf{b}), \qquad \bigvee_{\mathsf{M}}^{\mathsf{R}^2} (\mathsf{c}), \qquad \bigvee_{\mathsf{R}^7}^{\mathsf{R}^6} (\mathsf{g}) \quad \mathsf{steht},$$

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- 5 L für Sauerstoff steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

15

R¹ ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

R² ganz besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- 20 R^6 ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl,
 - R⁷ ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl,
- R⁶ und R⁷ gemeinsam ganz besonders bevorzugt für einen C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

PCT/EP2004/000036

- A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, ganz besonders bevorzugt für gesättigtes

 C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und
 welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, nPropoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy oder iso-Butoxy substituiert ist oder
 - D ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder
- D auch ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, 10 iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
 - A und D gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worm jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder
- 15 A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-1

- X steht hervorgehoben für Chlor oder Brom,
- Y steht hervorgehoben für Chlor oder Brom,
- 20 Z steht hervorgehoben für Ethyl,
 - Z steht auch hervorgehoben für n-Propyl,

und wenn

G hervorgehoben für Wasserstoff (a) steht,

dann steht

- A hervorgehoben für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Cyclopropyl,
- B hervorgehoben für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl oder

A und B hervorgehoben gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls einfach durch Methyl substituiert ist,

- D hervorgehoben für Wasserstoff,
- D hervorgehoben auch für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Cyclopropyl oder Cyclohexyl mit der Maßgabe, dass dann
- A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, oder
- 10 A und D gemeinsam hervorgehoben für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Schwefel ersetzt ist oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

15 und wenn

G hervorgehoben für eine der Gruppen

dann steht

- R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl,
- 20 R² für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder Benzyl,
 - A für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Cyclopropyl,
 - B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, hervorgehoben für gesättigtes C₆Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist
 und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl oder Methoxy substituiert ist,
- D hervorgehoben für Wasserstoff,
- D hervorgehoben auch für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Cyclopropyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
 - A und D gemeinsam hervorgehoben für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind für folgende Gruppe

25

5

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß <u>bevorzugt</u> werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen 20 eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß hervorgehoben werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als hervorgehoben aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl, Alkandiyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-a) genannt:

Tabelle 1

 $X = Cl; Y = Cl; Z = C_2H_5$

A	В	D
CH ₃	Н	Н .
C ₂ H ₅	H .	H
C ₃ H ₇	H	н
i-C ₃ H ₇	Н	Н
C ₄ H ₉	H .	H
i-C ₄ H ₉	H	H
s-C ₄ H ₉	Н	H
t-C ₄ H ₉	H ·	·H
CH ₃	CH₃	H
C₂H₅	CH ₃	H
C₃H₁	CH ₃	Н
i-C₃H ₇	CH ₃	H
C ₄ H ₉	CH ₃	H
i-C ₄ H ₉	CH ₃	H
s-C ₄ H ₉	CH ₃	Н,
t-C ₄ H ₉	CH ₃	H ·
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H .
Δ_	CH ₃	H
	CH ₃	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

A	В	D
\bigcirc	CH ₃	Н
-(CH ₂) ₄ -		. Н .
-(CH ₂) ₅ -		H
-(CH ₂) ₆ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		H

Α	D	В
-(CH ₂) ₃ -		H,
-(CH ₂) ₄ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -		H
-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -		Н
-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		Н .
— CH₂—CH——CH—		Н
(CH ₂) ₃		
H	CH ₃	Н
Н	C ₂ H ₅	Н
Н	C ₃ H ₇	H
Н	i-C ₃ H ₇	Н
Н -	Δ_	H
Н		Н

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Α	D	В
Н	\bigcirc	Н
CH ₃	CH₃	Н
CH ₃	C ₂ H ₅	Н
СН₃	C₃H₁	Н
CH ₃	i-C ₃ H ₇	Н
CH ₃	Δ_	H
CH ₃		H
CH ₃		H
C ₂ H ₅	CH₃	н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н

Tabelle 2:

A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$X = C1$$
; $Y = Br$; $Z = C_2H_5$

Tabelle 3:

A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$X = Br; Y = Cl; Z = C_2H_5$$

5 Tabelle 4:

A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$X = Br; Y = Br; Z = C_2H_5$$

Tabelle 5:

A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$X = Br; Y = Br; Z = n-C_3H_7$$

Bevorzugte Bedeutungen der oben in Zusammenhang mit den die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen ("Herbizid-Safenern") der Formeln (IIa), (IIb), (IIc), (IId) und (IIe) aufgeführten Gruppen werden im Folgenden definiert.

n steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.

5 A¹ steht bevorzugt für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen

A² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Methylen oder Ethylen.

steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.

steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.

R¹⁶ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl.

.5

15

30

- steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R¹⁷ für einen der Reste -CH₂-O-CH₂-CH₂- und -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, die gegebenenfalls substituiert sind durch Methyl, Ethyl, Furyl, Phenyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus bilden.
- 10 R¹⁹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl.
 - R²⁰ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl.
 - R²¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.
- x¹ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.
- x² steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.
 - X³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.
 - R²² steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

 R^{23} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

5

10

15

20

25

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, R^{24} Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, noder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino oder Cyclohexylamino.

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, \mathbb{R}^{25} Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, \mathbb{R}^{26} Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Butan-1,4-diyl (Trimethylen), Pentan-1,5-diyl, 1-Oxa-butan-1,4-diyl oder 3-Oxa-pentan-1,5-diyl.

steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, X^4 Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, X⁵ 30 Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-; i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIa) sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIa)

$$(X^{1})_{n} \xrightarrow{4} \overset{3}{ } \overset{2}{ } \overset{O}{ } \overset{O}{ } \overset{(IIa)}{ }$$

Beispiel- Nr.	(Positionen) (X ¹) _n	A¹	R ¹⁴
Па-1	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OCH ₃	OCH ₃
Па-2	(2) Cl, (4) Cl	H_3C OC_2H_5	OCH ₃
Па-3	(2) C1, (4) C1	H ₃ C OCH ₃	OC₂H₅
Па-4	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OC ₂ H ₅	OC2H3
IIa-5	(2) Cl	N N	OCH ₃

		- 37 -	
Beispiel- Nr.	(Positionen) (X ¹) _n	A ¹	R ¹⁴
Па-6	(2) Cl, (4) Cl	N N	OCH ₃
Па-7	(2) F	N	OCH ₃
Па-8	(2) F	N.N.	OCH ₃
•		CI	
Па-9	(2) Cl, (4) Cl	Cl ₃ C	OC₂H₅
Па-10	(2) Cl, (4) CF ₃	N N N	OCH ₃
Па-11	(2) Cl	N N F	OCH ₃
Па-12	-	O-N	OC₂H₅

Beispiel- Nr.	(Positionen) (X ¹) _n	\mathbf{A}^1	R ¹⁴
Па-13	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C	OC₂H₅
Па-14	(2) Cl, (4) Cl	C ₃ H ₇ -i	OC₂H₅
Па-15	(2) Cl, (4) Cl	C ₄ H ₉ -t	OC₂H₅
Па-16	(2) Cl, (4) Cl	H ₂ O-N	OC ₂ H ₅
Па-17	(2) Cl, (4) Cl	O-N	OC₂H₅
Па-18			OH

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIb) sind in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführt.

$$X_{2}^{3} \xrightarrow{i} X_{0}^{2}$$

$$A^{2} \xrightarrow{R^{15}}$$
(IIIb)

<u>Tabelle 3:</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIb)

Beispiel- Nr.	(Position)	(Position)	A ²	R ¹⁵
IIb-1	(5) Cl	-	CH₂	OH
Пь-2	(5)Cl	-	CH ₂	OCH₃
Пь-3	(5) Cl	-	CH ₂	OC₂H₅
Пь-4	(5) Cl .	-	CH ₂	OC₃H ₇ -n
IIb-5	(5) Cl	-	CH ₂	OC₃H ₇ -i
Пb-6	(5) Cl	. .	CH ₂	OC ₄ H ₉ -n
Пь-7	(5) Cl -	-	CH ₂	ОСН(СН ₃)С ₅ Н ₁₁ -п
11b-8	(5) Cl	(2) F	CH ₂	ОН
Пь-9	(5) Cl	(2) Cl	CH ₂	OH
Пь-10	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
Hb-11	(5) Cl	- '	CH ₂	OC₄H9-i
Пь-12	(5) Cl	-	CH ₂	CH ₂ II CH H ₂ C O
		·		H ₂ C/S
IIb-13	(5) Cl	-	CH ₂ CH	OCH ₂ CH=CH ₂

Beispiel- Nr.	(Position)	(Position)	A ²	R ¹⁵
Пь-14	(5) CI	-	C2H5	OC₂H₅
Пь-15	(5) Cl	-	CH ₃	OCH ₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIc) sind in der nachstehenden Tabelle 4 aufgeführt.

5 <u>Tabelle 4:</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIc)

Beispiel- Nr.	R ¹⁶	N(R ¹⁷ ,R ¹⁸)
Пс-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
Пс-2	CHCl₂	H ₃ C CH ₃
Пс-3	CHCl ₂	H ₃ C CH ₃

Beispiel- Nr.	R ¹⁶	N(R ¹⁷ ,R ¹⁸)
Пс-4	CHCl ₂	
Пс-5	CHCl₂	H ₃ C CH ₃ O C ₆ H ₅
Пс-6	CHCl₂	CH ₃
Пс-7	CHCl₂	H ₃ C CH ₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IId) sind in der nachstehenden Tabelle 5 aufgeführt.

$$O = \begin{pmatrix} R^{23} & (X^5)_n & (X^4)_n \\ R^{24} & SO_2 & (IId) \end{pmatrix}$$
(IId)

Tabelle 5: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IId)

Beispiel- Nr.	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Positionen) (X ⁴) _n	(Positionen) (X ⁵) _n
IId-1	H·	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Пd-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IId-3	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
IId-4	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
Пd-5	H	H		(2) OCH ₃	-
Пd-6	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	•
				(5) CH ₃	
IId-7	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-8	H.	H	C₃H ₇ -n	(2) OCH₃ (5) CH₃	-
IId-9	H	H	C₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
		-		(5) CH ₃	
Пd-10	Н	H		(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-11	H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-12	H	H	OC₂H₅	(2) OCH ₃	
,				(5) CH ₃	
Пd-13	н	H	OC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	
				(5) CH₃	

Beispiel- Nr.	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Positionen) (X ⁴) _n	(Positionen) (X ⁵) _n
IId-14	H	H	SCH₃	(2) OCH ₃	
				(5) CH ₃	
IId-15	H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃	
				(5) CH ₃	
IId-16	H	H	SC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	
				(5) CH ₃	
IId-17	Н	н	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
			,	(5) CH ₃	
Пd-18	Н	Н	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-19	H	н	NHC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	
				(5) CH ₃	
Пд-20	H	. H	NH	(2) OCH ₃	•
				(5) CH ₃	
П d-2 1	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-22	H	H	NHC₃H₁-i	(2) OCH ₃	• .
IId-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
IId-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃	-
·				(4) CH ₃	
IId-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIe) sind in der nachstehenden Tabelle 6 aufgeführt.

$$R^{25} \xrightarrow[R^{26}]{(X^5)_n} \\ SO_2 \xrightarrow[N]{(IIe)}$$

Tabelle 6: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIe)

Beispiel- Nr.	R ²²	. R ²⁵	R ²⁶	(Positionen)	(Positionen) (X ⁵) _n
IIe-1	Н	Н	CH ₃	(2) OCH ₃	
Пе-2	Н	Н	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	•
Пе-3	H	Н	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	
IIe-4	Н .	H	C ₃ H ₇ -i .	(2) OCH ₃	-
Пе-5	H.	Н	\bot	(2) OCH ₃	-
Пе-6	H	CH ₃	СН3	(2) OCH ₃	-
Пе-7	Н	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Пе-8	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Пе-9	Н	н	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Пе-10	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	

10

Beispiel- Nr.	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(Positionen) (X ⁴) _n	(Positionen) (X ⁵) _n
Пе-11	Н	H		(2) OCH ₃	
				(5) CH ₃	
Пе-12	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
	,			(5) CH₃	

Als die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung [Komponente (c')] sind Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazol-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenchorim, Cumyluron, Dymron, Dimepiperate und die Verbindungen IIe-5 und IIe-11 am meisten bevorzugt, wobei Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr-diethyl besonders hervorgehoben seien.

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A91/07874, WO-A-95/07897).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-191 736).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIc) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-2 218 097, DE-A-2 350 547).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IId) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-19 621 522 / US-A-6 235 680).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIe) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-99/66 795 / USA6 251 827).

Beispiele für die erfindungsgemäßen selektiv herbiziden Kombinationen aus jeweils einem Wirkstoff der Formel (I) und jeweils einem der oben definierten Safener sind in der nachstehenden Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Beispiele für die erfindungsgemäßen Kombinationen

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-a	Cloquintocet-mexyl
I-a	Fenchlorazole-ethyl
I-a	Isoxadifen-ethyl
I-a	Mefenpyr-diethyl
I-a	Furilazole
I-a	Fenclorim
I-a	Cumyluron
I-a	Daimuron /Dymron
I-a	Dimepiperate
I-a	Пе-11
I-a	IIe-5
I-b	Cloquintocet-mexyl
. I-b	Fenchlorazole-ethyl
. I-b	Isoxadifen-ethyl
I-b	Mefenpyr-diethyl
I-b	Furilazole
I-b	Fenclorim
I-b	Cumyluron
I-b	Daimuron /Dymron
I-b	Dimepiperate
I-b	Пе-11
I-b	IIe-5
I-c	Cloquintocet-mexyl
I-c	Fenchlorazole-ethyl
I-c	Isoxadifen-ethyl

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-c	Mefenpyr-diethyl
I-c	Furilazole
· I-c	Fenclorim .
I-c	Cumyluron
I-c	Daimuron /Dymron
I-c	Dimepiperate
I-c	IIe-5
I-c	Пе-11
I-d	Cloquintocet-mexyl
I-d	Fenchlorazole-ethyl
I-d	Isoxadifen-ethyl
I-d	Mefenpyr-diethyl
I-d	Furilazole
I-d	Fenclorim
. I-d	Cumyluron
I-d	Daimuron /Dymron
I-d	Dimepiperate
I-d	Пе-11
I-d	IIe-5
I-e	Cloquintocet-mexyl
I-e	Fenchlorazole-ethyl
I-e	Isoxadifen-ethyl
I-e	Mefenpyr-diethyl
I-e	Furilazole
I-e	Fenclorim
· I-e	Cumyluron

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-e	Daimuron /Dymron
I-e	Dimepiperate
I-e	Пе-5
I-e	Пе-11
. I-f	Cloquintocet-mexyl
I-f	Fenchlorazole-ethyl
I-f	Isoxadifen-ethyl
I-f	Mefenpyr-diethyl
I-f	Furilazole
I-f	Fenclorim
I-f	Cumyluron
I-f	Daimuron /Dymron
I-f	Dimepiperate
I-f	Пе-5
I-f	Пе-11
I-g	Cloquintocet-mexyl
I-g	Fenchlorazole-ethyl
I-g	Isoxadifen-ethyl
I-g	Mefenpyr-diethyl
I-g	Furilazole
I-g	Fenclorim
I-g	Cumyluron
I-g	Daimuron /Dymron
I-g	Dimepiperate
I-g	Пе-5
. I-g	Пе-11

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben definierten Wirkstoffkombinationen aus substituierten Ketoenolen der allgemeinen Formel (I) (Komponente (a')) sowie (I-a) (Komponente (b') und Safenern (Antidots) aus der oben aufgeführten Komponente (c') bei sehr guter Nutzpflanzen-Verträglichkeit eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit aufweisen und in verschiedenen Kulturen, insbesondere in Getreide (vor allem Weizen), aber auch in Soja, Kartoffeln, Mais und Reis zur selektiven Unkrautbekämpfung verwendet werden können.

Dabei ist es als überraschend anzusehen, dass aus einer Vielzahl von bekannten Safenern oder Antidots, die befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanzen zu antagonisieren, gerade die oben aufgeführten Verbindungen der Komponenten (c') geeignet sind, die schädigende Wirkung von substituierten cyclischen Ketoenolen auf die Kulturpflanzen annähernd vollständig aufzuheben, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit gegenüber den Unkräutern maßgeblich zu beeinträchtigen.

10

15

20

Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der besonders und am meisten bevorzugten Kombinationspartner aus der Komponente (c'), insbesondere hinsichtlich der Schonung von Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste und Roggen, aber auch Mais und Reis, als Kulturpflanzen.

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A) N-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenylacetyl]-1-amino-4-ethyl-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Ba) 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-5,5-dimethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B) (Variante ß) 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-1,5-tetramethylen-pyrrolidon-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante α 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-Chlormonothioameisensäuremethylester als Aus-5,5-dimethyl-pyrrolidon-2,4-dion und gangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante ß 3-[(2-Chlor-4-brom-6-ethyl)-phenyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

5

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-1,5-trimethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) 2-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-5-isopropyl-5-methyl-pytrolidin-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (G) 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Na(+)

$$H_3C$$
 H_3C
 5

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante a 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-tetramethylen-pyrrolidon-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

,10. V

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante ß 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II),

$$\begin{array}{c|c}
A & CO_2R^8 \\
D & N & Y
\end{array}$$
(II)

5 in welcher

A, B, D, X, Y, Z und R8 die oben angegebene Bedeutungen haben,

sind teilweise neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XIV),

10

in welcher

A, B, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV),

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5 acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968, eingangs zitierte Patentliteratur, z.B. WO 96/35 664)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XVI),

$$\begin{array}{c|c}
A & CO_2H & X \\
D & N & Y
\end{array}$$
(XVI)

in welcher

10 A; B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XVI),

in welcher

15 A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind ebenfalls teilweise neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVI), wenn man Aminosäuren der Formel (XVII),

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV),

5

10

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XV) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 96/35 664).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XVIII),

15

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Ver-

dünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XVIII) sind teilweise neu.

5

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVIII) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XIX),

$$Y = \sum_{Z = CO_2 R^8}^{X} (XIX)$$

in welcher

10 X, Y, Z und R⁸

die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart einer Säure (z.B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z.B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdümnungsmittels (z.B. eines wässrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.

Die Verbindungen der Formel (XIX) sind ebenfalls teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 96/35 664).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XIX) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1: Trichlor-2-phenylethane der Formel (XX),

$$Y - \bigvee_{Z}^{X} CCI_3$$
 (XXX)

20 in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zumächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XX) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 96/35 664).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XX) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXI),

$$Y - \bigvee_{7}^{X} NH_{2}$$
 (XXI)

10 in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXII),

in welcher

15 R¹³ für Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdümungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid (CH₂=CCl₂) umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXI) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip allgemein bekannten Verfahren darstellen. Die Verbindungen der Formel (XXII) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

Die Verbindungen der Formel (XIV) und (XVII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substitnierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XVII), in der A und B einen Ring bilden, sind im Allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.

$$R \xrightarrow{H} \xrightarrow{H_2N} CO_2H$$

10 Bucherer-Bergs-Synthese

Strecker-Synthese

(β-Isomeres)

(a-Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. <u>53</u>, 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II),

15 in welcher

A, B, D, X, Y, Z und R8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXIII),

$$H-N$$
 B
 $(XXIII)$

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV),

in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXIV),

$$Y \xrightarrow{X} D \\ I \\ I \\ B \\ X$$
 (XXIV)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 umsetzt,

15

20

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formeln (XXIII) sind bekannt aus den eingangs zitierten Anmeldungen. Die Verbindungen der Formel (XXIV) sind neu.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (IV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäureester der Formel (V), Chlorameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VI), Alkylhalogenide der Formel (VIII), Sulfonsäurechloride der Formel (VIIII), Phosphorverbindungen der Formel (IX) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (X) und (XI) und Isocyanate der Formel (XIII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

15

20

Die Verbindungen der Formeln (XIV) und (XVII) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdümungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im Allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

10

15

20

30

Das Verfahren (Bα) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindernittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Ba) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlen-wasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Werm die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Ba) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (Bß) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdümnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

WO 2004/065366 PCT/EP2004/000036

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Bß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) innerhalb eines größeren

Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und

+150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Bß) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im Allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

· 10

15

20

25

30

Im Allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin,
DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie
Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetalloarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und
Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

25

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im Allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (Dα) Verbindungen der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (Dβ) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (Dα) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdümnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

20

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (Dβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formel (I-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuss Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formel (I-a) durch Zusatz einer Base (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (I-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (Dβ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallakoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabioyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloumdecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

25 Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdümnungsmittels umd gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (VIII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Das Verfahren (E) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dimethylformamid, Methy-5 lenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, karm auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-e) auf 1 Mol der Verbindung (I-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

20 Das Verfahren (F) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdümungsmittels durchgeführt.

Als Verdümnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (X) oder Aminen der Formel (XI), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (Hα) Verbindungen der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdümnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (Hβ) mit Verbindungen der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdümnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (Ha) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (Ha) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleumigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (Hβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogemierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder 5 Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausfthrungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

20 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

25 Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

20

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

5 Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata,

10 Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,
 Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp.,
 Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Cono-

derus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

10 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

15

25

30

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen k\u00f6nnen gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide verwendet werden. Die Verbindungen lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte f\u00fcr die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme,

15

20

30

Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Spritzen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

25 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nicht-

ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und syn-5 thetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.
- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spuren-10 nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
 - Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in 15 Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.
- Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage: 20

Fungizide:

- Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
- Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,
- Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat 25 Chlorothalonil, (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
 - Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Diniconazol-M, Dinocap, Dimethomorph, Diniconazol, Dimethirimol, Difenoconazol,
- Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, 30

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

15

20

25

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb,

10 Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705,

5 OK-8801,

 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 $\alpha\hbox{-(2,4-Dichlorphenyl)-β-fluor-b-propyl-1$H-1,2,4-triazol-1-ethanol,}\\$

α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 $\alpha \hbox{-(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)-} \\ \beta \hbox{-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1} \\ H-1,2,4-triazol-1-ethanol,$

10 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

15 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

 $1\hbox{-}[1\hbox{-}[2\hbox{-}[(2,4\hbox{-}Dichlorphenyl)\hbox{-}methoxy]\hbox{-}phenyl]\hbox{-}ethenyl]\hbox{-}1H\hbox{-}imidazol,}$

20 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

2', 6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluor methoxy-4'-trifluor-methyl-1, 3-thiazol-5-carbox anilid,

2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,

- 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
- 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
- 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
- 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
- 5 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 - 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
 - 2-Aminobutan,
 - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
- 10 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 - 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 - 2-Phenylphenol(OPP),
 - 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
- 15 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 - 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 - 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 - 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
- 20 8-Hydroxychinolinsulfat,
 - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 - bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 - cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,

cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,

Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,

Kaliumhydrogencarbonat,

Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,

Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,

N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,

10 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,

N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,

N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

15 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

20 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

4-[3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

15

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos,
Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium,
Dofenapyn,

Eflusilanate, Emarmectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb,
Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam,
Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine,
Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kempolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone,

Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos,

Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin,

Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribayirin

15 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

20

25

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

- 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 5 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 - 3-Methylphenyl-propylcarbamat
 - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
 - 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
 - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

Butansaure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

- 15 · [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
 - Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
 - Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
 - N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
 - N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- 20 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
 - N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
 - N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

20

25

30

Genotypen sein.

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und

WO 2004/065366 PCT/EP2004/000036

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

10

35

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachsturn, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps, Rüben, Zuckerrohr sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Gly-

15

20

25

30

phosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewinschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota

spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

5 Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, 10 Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

- Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfehen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch

dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

20 Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen 10 oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

15

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

- Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der 20 Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%; des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.
- Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder 25 Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.
- Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel 30 mit einer Verdumstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise ober-

15

20

25

halb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu

15

20

30

10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydbarz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher (gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen umd Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und 10 Tebuconazole;

Molluskizide wie

20

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid,
Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin,
2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in éinem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem

15

insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

25 Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

25 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

30

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättehen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckehen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können auch als Defoliants,

10 Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet
werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive
Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können z.B. bei den folgenden

15 Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

15

25

30

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

20 Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen k\u00f6nnen in die \u00fcblichen Formulierungen \u00e4bergef\u00fchrt werden, wie L\u00fcsungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, St\u00e4ubemittel, Pasten, l\u00f6s-liche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-impr\u00e4gnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen,

mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- 10

20

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und syn-15 thetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglich-25 keit verbessern ("Safenern") zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise 30

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, · · · 10

15

25

30

35

Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium); Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesosulfurone, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (methyl), Profluzzol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-

methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

5

15

20

25

30

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im Allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Der vorteilhafte Effekt der Kulturpflanzen-Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. Jedoch
können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen
Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I)
Salzen 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 100 Gewichtsteile, besonders bevorzugt
0,05 bis 20 Gewichtsteile einer der oben unter (c') genannten, die Kulturpflanzen Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Antidots/Safener).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im allgemeinen in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthaltenen Wirkstoffe können aber auch in Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

Für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere im Nachauflauf-Verfahren, kann es ferner vorteilhaft sein, in die Formulierungen als weitere Zusatzstoffe pflanzenverträgliche mineralische oder vegetabilische Öle (z.B. das Handelspräparat "Rako Binol") oder Ammoniumsalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumrhodanid aufzunehmen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen; Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Sprützen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in einem gewissen Bereich variiert werden; sie hängen u.a. vom Wetter und von den Bodenfaktoren ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 5 kg pro ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 2 kg pro ha, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können vor und nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden, also im Vorauflauf und Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder vor dem Herbizid separat angewendet werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Ablaufen der Pflanzen angewendet werden.

15 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel I-a-1

Zu 2,92 g (0,023 Mol) Kalium-tert.-butylat in 8 ml wasserfreiem Dimethylformamid gibt man 5.03 g der Verbindung gemäß Beispiel II-1 in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid bei 0 bis 20°C und rührt bei 20°C weiter.

Die Reaktionslösung gibt man in 80 ml Eiswasser, stellt die Lösung bei 0 - 20°C mit . konzentrierter Salzsäure auf pH 1, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn. Anschließend wird mit MTB-Ether/n-Hexan verrührt.

10 Ausbeute: 3,79 g (80 % der Theorie), Fp. 245°C.

In Analogie zu Beispiel (I-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-a)

		•		_
	;			
	;	-		
×	T.		\ .	
	•	ĺ	_	1
F,				
Ο,	//	人		
<	1	>	==	0
~	<u>/</u>	z		
щ		Ω	l	

Isomer	В	β		•	В	β	•	ď	ð .	•
Fp.°C	>220	>250	193	>240	>220	>242	>220	>220	>237	>220
В	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH,)-(CH ₂) ₂ -	-(CH2)2-CHCH3-(CH2)2-	-(СН ₂₎₂ -СНОСН ₃ -(СН ₂)2-	СН3	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH3
Ą	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CH	-(СН ₂)2-СНО	CH3	-(CH ₂) ₂ -CH(-(CH ₂) ₂ -CHC	CH3
Ω	Н	Н	Н	H.	Н	H	Ħ	Ħ	н	Н
Z	СДН	C,H,	C ₂ H ₅	C_2H_5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C,H,	СЪН	C_2H_5
Υ Υ	ד	IJ	ם י	ರ	Br	Br	Br	ט	D	IJ
×	5	D 1	Ü	ರ	ט	CI	ם	Br	Br	Br
BspNr.	I-a-2	I-a-3	I-a-4	I-a-5	I-a-6	I-a-7	I-a-8	I-a-9	I-a-10	I-a-11

Tabelle (Fortsetzung)

Isomer	β .	82	1	,		8	В	,	1			•	•	•
Fp.°C	>220	>242	176	>220	269	223	221	223	244		201	212	209-210	187-188
В	-(СН ₂),-СНСН ₃ -(СН ₂),-	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Œ	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH3	Ħ		Н	Ħ	H	H .
V	-(CH ₂) ₂ -CF	-(CH ₂) ₂ -CH	CH	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CF	-(CH ₂) ₂ -CH	CH	-CH-CH-CH ₂ -	(CH ₂) ₃	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	CH,	н .
Ω	н	Ħ	н	н	-(CH ₂)	н	н	H		<u>.</u>	-(CH ₃)) -	CH	
Z	C ₂ H ₅	C,H,	C,H,	CH5	C,H,	CH,	C,H,	C,H,	CH3		C,H,	C ₂ H ₅	СЯ	CH.
Ā	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	ರ		<u>ರ</u>	ū	Ü	0
×	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br		Br	Ü	ū	Ö.
BspNr.	I-a-12	I-a-13	I-a-14	I-a-15	I-a-16	I-a-17	I-a-18	I-a-19	I-a-20		I-a-21	I-a-22	I-a-23	I-a-24

Tabelle (Fortsetzung)

										٠.				
Isomer	•	1	•				-		•	•	•	•	•	1
Fp.°C	205-207	195	243	170	184	252	247-250	209-211	. 216-218	220-222	215-217	202-205	232	228
В	Ħ	-(CH ₂)5-	-(CH ₂)5-	Н	H	Н	H.	Н	Н	H	н	H	-(CH ₂) ₅ -	н
, A	C,B,) - - -)	i-C ₃ H,	CEE	[₂] ₃ -	[2]4-	Ħ	CH3	C_2H_5	CH3	CH3)-	-(CH ₂) ₃ -
D	CH,	H	н	Н	H.	-(CH2)3-	-(CH ₂) ₄ -		c-C ₆ H ₁₁	CH,	C_2H_5	CH3	н)- (Ci
2	C_2H_5	C_2H_5	CH	C ₂ H ₃	C,H,	CH.	CH	C,H,	CH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C,H,	CH	CH.
Y	ŭ	Ü	Br	Br	Br	D	Ü	Ū	CI	· CI	บี	ប	ប	Br
×	ū	₽.	Br	Br	Br	Br	Br	দ্ধ	Βř	Br	Br	Br	Br	ם
BspNr.	I-a-25	I-a-26	I-a-27	I-a-28	I-a-29	I-a-30	I-a-31	I-a-32	I-a-33	I-a-34	I-a-35	I-a-36	I-a-37	I-a-38

Tabelle (Fortsetzung)

Isomer	,		•	,	-	t	•
Fp.°C	Į	188	224-227	97-101	235-237	86-96	236-237
В	н	-(CH ₂) ₅ -	Н	CH,	CH³	CH³	CH3
A	Ħ)	СН	CH	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	c-C ₃ H ₅
D		Н	i-C ₃ H,	н	Ħ	Н	н
2	C2H5 .	C,H,	CH	C,H,	Сън	CH.	CAH,
¥	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br
×	ם	ŭ	ד	ט	ט	ט	ט
BspNr.	· I-a-39	I-a-40	I-a-41	I-a-42	I-a-43	I-a-44	I-a-45

Beispiel I-b-1

5 ,

$$O$$
 HN
 O
 H_5C_2
 CH_3
 H_3C

Zu 1,3 g der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 in 30 ml wasserfreiem Essigsäureethylester gibt man 0,5 ml (3,6 mmol) Triethylamin. Unter Rückfluss werden 0,38 ml (0,0036 mMol) Isobuttersäurechlorid in 5 ml wasserfreiem Essigsäureethylester zugetropft.

Man rührt unter Rückfluss. Das Reaktionsende wird dünnschichtchromatographisch festgestellt. Das Lösungsmittel wird einrotiert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und 2 mal mit 50 ml 0,5 N NaOH-Lösung gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend wird mit MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

10 Ausbeute: 0,81 g (55 % der Theorie), Fp. 155°C.

In Analogie zu Beispiel (I-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-b)

	٠,	-	-	
R ¹	×-0,	X Z		Z =0

Isomer	ω , .	ъ.		•	В	g	1	1	1	ı
Fp.°C	173	184	115	134	181	177	151	95	145	120
R	i-C,H,	. H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	i-C,H,	H,C,-0-CH,-	i-C ₃ H,	H,C,-O-CH,-	i-C,H,	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	i-C ₃ H,	H,C,-0-CH2-
В	H3-(CH2)2-	H3-(CH2) ₇ -	CH,	CH ₃	CH3-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH,	CEE	CH3	CH ₃
¥ .	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₁ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₁ -	CH3	CH3	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(СН ₂)2-СН(СН,	CH,	CH,	CH3
Q	Ħ	Н	H	Н	ш	H	Ħ	н	H	H
Z	C,H,	Ch	C _H s	CHS	C,H,	C,H,	C,H,	· C,H,	C,H,	C ₂ H ₅
¥	Br	Ä.	Br	Br	ū	ū	ם	D	Br	Ŗ
×	ū	₽·	ם	CI	Br	Br	Br	Br	Br	Pr.
BspNr.	I-b-2	I-b-3	I-b-4	I-b-5	9-q-I	I-b-7	I-b-8	I-b-9	1-510	I-b-11

Tabelle (Fortsetzung)

	•												
Isomer	13	ı	•			1	,	1	8	8	8		1
Fp.°C	150-154	.	IO	ĪŌ ·	Ϊ́Ο	169	. 201	210	181	187	233-235	*2	170
R¹	t-C ₄ H ₉	t-C4H9	t-C4H,	t-C ₄ H ₉	t-C,H,	H ₃ C-0-CH ₂	i-C ₃ H,	t-C ₄ H ₉	H ₃ C-O-CH ₂	i-C ₃ H,	t-C,H,	i-C ₃ H,	н,с-о-сн,
æ	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	.CH,	H	н	Ħ	-(CH ₂) ₅ -	-(CE ₂) ₅ -	-(CH ₂)s-	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH	-(CH ₂)s-
A	-(CH ₂) ₂ -CH	СН	н	C ₂ H ₅	CH3	[D)	[D) .	[D)	-(CH ₂) ₂ -CH	-(CH ₂) ₂ -CH	-(CH ₂) ₂ -CH	CH3) .
Ω	H	н		CH3	CH	· Н	H	H	н	H	H	н	H
Z	C,H,	CH	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,	Ch	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CHs	CH,	C_2H_5
¥	ט	ַם.	D C	נו	ū	ū	ט	ū	ם	ם	Br	Br	Br
×	ם	כ	C	ū	ธ	ם	D	ם	D	ט	Br	Br	Br
BspNr.	I-b-12	I-p-13	I-b-14	I-b-15	I-b-16	I-b-17	I-b-18	I-b-19	I-b-20	I-b-21	I-b-22	I-b-23	I-b-24

*1 'H-MNR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.14$ (s, 9H, t-C₄Hs, 7.17, 7.25 (2d, 2H, ArH) ppm

*2 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.45$, 1.51 (2s, 6H, -C(CH₃)z-), 7,35, 7.60 (2d, 2H, Ar-H) ppm

Tabelle (Fortsetzung)

					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	٠.	·.	, <u>-</u>					1		
Isomer	1	ß	6 2	101	SI .	 - -			1		1	•	1	•	•
Fp.°C	212	193	202		236	203	201	115-122	Ģ	Ü	Öl	Ö	Ö	Wachs	185
R	t-C ₄ H ₉	СН,-О-СН,	i-C ₃ H ₇	t-C,H,	t-C ₄ H ₉	t-C,H,	i-C,H,	t-C,H,	t-C,H ₉	t-C,H,	t-C,H,	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H ₃ C-O-CH ₂
æ	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH3	-(CH ₂)5-	H	н	н	Н	н	н	Н	-(CH ₂)s-
A	(C	-(CH ₂) ₂ -CH(CH3	-(CI	-(CH ₂)4-	СН3	СН	C_2H_5	СН3	н	-(CH ₂)3-	C)-			
Ω	H	Н	H	Ħ	Ħ	H	Н) "	CH,	CzHs	CH3.	c-C ₆ H ₁₁			Ħ
Z	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,	C,Hs	C ₂ H ₅	CHs	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,	C ₂ H ₅
×	Br	Br	Br	Br	D.	ರ	ฮ	ט	ū	ט	ט	ט	ס	Br	Bŗ
×	ğ	Ā	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Ä	Br	Br	Br	C	ט
BspNr.	I-b-25	I-b-26	I-b-27	I-b-28	I-b-29	I-b-30	I-b-31	I-b-32	I-b-33	I-b-34	1-6-35	I-p-36	I-b-37	I-b-38	I-b-39

Tabelle (Fortsetzung)

Isomer		ı	В	g.	1	1	ı	1 -	,	3	1
· Fp.°C.	220	234	170	211	ĢI	Öl	135	138	178	ĪŌ.	. 178
R.	i-C ₃ H,	t-C ₄ H ₉	н ₃ С-0-СН ₂	t-C ₄ H ₉	t-C,H,	t-C ₄ H,	i-C,H,	CH ₃ -O-CH ₂	t-C,H9	H3C-O-CH2	t-C ₄ H ₉
æ	-(CH ₂)s-	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Щ		CH.	CH	CH³	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	· CH3
A	<u>Β</u> ,	D).	-(CH ₂) ₂ -CH	-(СН ₂)2-СН	Ħ	CH3	i-C ₃ H,	i-C ₃ H,	i-C ₃ H,	-(CH ₂) ₂ -CE	CH3
Ω	Ħ.	H	н	H	<u></u>	i-C ₃ H,	H	H	Н	H	Н
· Z	c_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C2H5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
Y	Br	Br	Вŗ	Bŗ	Br	Br	Br	Br	Br	[]	Br
×	ט	ם	D	נו	ב	ט	D	ם	מ	מ	מ
BspNr.	I-b-40	I-b-41	I-b-42	I-b-43	I-b-44	I-b-45	I-b-46	I-b-47	I-b-48	I-b-49	I-b-50

Beispiel I-c-1

5

10

Zu 2,34 g der Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel I-a-14 in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan und 0,84 ml (6 mmol) Triethylamin tropft man bei 0 - 10°C 0,6 ml (0,006 Mol) Chlorameisensäure-ethylester in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan. Es wird bei Raumtemperatur gerührt bis zum Reaktionsende (dünnschichtchromatographische Kontrolle).

Anschließend wird das Lösungmittel abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, 2 mal mit 50 ml 0,5 N NaOH-Lösung gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,2 g (79 % der Theorie), Fp. 114°C.

In Analogie zu Beispiel (I-c-1) und gemäß was eine Angaben zur Herstellung erhält nass sowie Verbindungen der Formel (I-c)

							1	
	Isomer	,	zu Bsp. I-c-2	zu Bsp. I-c-2		13	1	1
	Fp.°C	Ö	IQ	Öl	187	146-147	Ģ	Ö
• .	R ²	Chi	ĊH,	Сън,	C_2H_5	C _A H ₅	C_2H_3	C_2H_5
(J-c)	M	0	0	0	0	0	0	0
	A	Щ	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-(CH3)*CHOCH3·(CH3)*	H	H
×	A	-CHCH ₂ (CH ₂) ₃	-CHCH ₂ 	-CHCH ₂ (CH ₂) ₃	-(CH ₂) ₂ -(-(CH2)*-CHC	· н	СН,
	Q ·	 	0-0 	0-0 10-0 10-0 10-0 10-0 10-0 10-0 10-0	H	H		C_2H_5
R R D	Z	C,H,	C,H,	CH3	C ₂ H ₅	C,H,	C_2H_5	C_2H_5
	Y	D .	ט	ם	ರ	บิ	บ	び
	×-	Br	Br	Br	ฮ	บี	ರ	ರ
	BspNr.	I-c-2	I-c-3	I-c-4	I-c-5	J-c-6	I-c-7	I-c-8

Isomer 2 8 ~ **8** 2 8 8 æ 166-167 176-177 F_{p} °C 178 177 165 304 Ö Ö 181 Ö Ö Ö Öl Ö Ö **|**≅ CH-CHCH, t-C4H,-CH, t-C₄H₃-CH₂ C,H,CH, t-C,H, t-C₄H₉ C_Hs C_2H_5 CH, C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 CH_3 \mathbb{R}^2 0 Ö 0 0 0 0 0 0 Ο. 0 0 0 0 0 0 0 \mathbf{z} -(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂--(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂--(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂--(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂--(СН₂)₂-СНСН₃-(СН₂)₂--(СН2)2-СПСН3-(СН2)2--(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂--(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂--(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂--(CH2)2-CHCH3-(CH2)2--(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂- CH_3 CH_3 H 8 -(CH₂)5--(CH₂)5- C_2H_5 Ħ. CH_3 ⋖ Ħ, CH₃ H Ħ H H H Ħ Ħ Ħ H H H H H А Ħ C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 $C_{
m H_5}$ C_3H_7 C_3H_2 C_2H_5 $C_{2}H_{5}$ $C_{
m HS}$ C_2H_5 $C_{
m H}$ $C_{\rm H}$ C_2H_5 C_2H_5 C_{H_5} $C_{
m H_{
m y}}$ 7 Ä $\overline{\mathbf{c}}$ ご C ರ び び び び び Ŗ Br Ŗ Ŗ Br Br \succ Br Br Ħ Æ Ä Br Ŗ × ひ び C び び び び \Box び Bsp.-Nr. I-c-16 I-c-10 I-c-12 I-c-13 I-c-14 I-c-15 I-c-17 I-c-18 I-c-19 I-c-20 I-c-21 I-c-22 I-c-23 I-c-24 I-c-11 I-c-9

Tabelle (Fortsetzung)

- 110 -

Isomer 2 ~ 8 8 œ 180-182 153-158 Fp.°C 205 186 158 160 Ö Ö ÖI Ö Ö Ö Ö Ö Öl CH-CH-CH C₆H₅-CH₂ C_2H_5 C_2H_5 $C_{p}H_{s}$ C_2H_5 $C_{c}H_{s}$ $C_{2}H_{5}$ C_2H_5 CH. C2H5 C,H, C_2H_5 C_2H_5 C,H, . Έ 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \mathbf{z} 0 0 0 0 0 0 -(CH2)2-CHCH3-(CH2)2--(CH₂)₂-CHCH₃-(CH₂)₂-(CH), CHOCH, (CH), (CH), CHCH, (CH), (CH), CHCH, (CH), CH_3 Ħ· Ħ H H Ħ Ħ 8 Ħ -(CH₂)5--(CH₂)5-CH3 $C_{
m H_5}$ CH_3 CH3 CH, Ħ ٧· -(CH₂)₃--(CH₂)4c-C₆H₁₁ C_2H_S CH3 CH_3 H H 耳. 田 H H H А 耳 $C_{H_{5}}$ C_{H_s} C_2H_5 $C_{\rm cH_{\rm s}}$ C_2H_5 C_2H_5 $C_{2}H_{5}$ C_2H_5 $C_{\rm cH_3}$ C_{H_s} C_rH_s $C_{
m H_S}$ C_2H_5 C_2H_3 2 Br Br Br Br Br Br Br び び บี び び ひ \Box ೮ ೮ \Box \Box Br び บี Br Br Br × Br Br Ŗ Ä. Ä Ä Bsp.-Nr. I-c-38 I-c-35 I-c-36 I-c-37 I-c-39 I-c-25 I-c-26 I-c-29 I-c-30 I-c-32 I-c-33 I-c-34 I-c-28 I-c-31 I-c-27

Tabelle (Fortsetzung)

- 111 -

Isomer Fp.°C 105. Ö Ö Ö Ö C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_5H_5 \mathbb{R}^2 0 0 0 0 0 0 \mathbf{z} CH_3 C,H, CH3 CH3 CH3 Ħ 8 c-C₃H₅ i-C₃H, $\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}$ CH CH3 A i-C₃H, Η Д 田 H H H CH, C_2H_5 C_2H_5 C,H, C_2H_5 C_2H_5 2 Br Ä Br Br Æ × Br × び び \Box נס ו IJ び Bsp.-Nr. I-c-40 I-c-42 I-c-43 I-c-44 I-c-45 I-c-41

· Tabelle (Fortsetzung)

Beispiel Nr. II-1

$$O \longrightarrow H_5C_2$$

$$O \longrightarrow H$$

Zu 16,4 g (0,162 Mol) konz. Schwefelsäure tropft man 14,0 g der Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel XXIV-1 in 90 ml Methylenchlorid bei einer Innentemperatur von 30 - 40°C. Man rührt 2 Stunden bei 30 - 40°C und tropft 22 ml abs. Methanol zu, dass sich eine Innentemperatur von 40°C einstellt. Man rührt 6 Stunden bei 40 - 70°C Badtemperatur. Die Raktionslösung wird auf 0,17 kg Eis gegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit NaHCO3-Lösung gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel einrotiert und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 5,04 g (33 % der Theorie), Fp. 101°C.

Beispiel Nr. II-2

5

10

15

20

Zu 23,4 g 2,4-Dichlor-6-ethyl-phenylessigsäure tropft man bei Raumtemperatur 22,8 ml (0,3 Mol) Thionylchlorid. Man erwärmt nach dem Zutropfen auf 80°C bis die Gasentwicklung beendet ist, dann wird bei 50°C überschüssiges Thionylchlorid abrotiert, 100 ml abs. Toluol zugegeben und das Lösungsmittel erneut abrotiert. Den Rückstand nimmt man in 100 ml abs. THF auf (Lösung 1).

42,5 g (0,2 Mol) 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-methylester-hydrochlorid werden in 400 ml abs. THF vorgelegt und mit 61,5 ml (0,44 Mol) Triethylamin versetzt. Bei 0 - 10°C wird Lösung 1 zugetropft. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur.

- 113 -

Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 1N HCl / Dichlormethanlösung aufgenommen und extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 15,2 g (39 % der Theorie), Fp. 122°C.

In Analogie zu den Beispielen (II-1) und (II-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (II):

		Ē
<u>-</u>	Y CO2R ⁸	

					,				
Isomer	В	•		£	β	•	В	8	1
Fp.°C	·	110	155	133	106	93	171	116	161
R ⁸	CH3	СН3	СН,	CH3	СН,	CH,	CH,	CH3	CH,
В	CH3-(CH2)2-	CH3)-(CH ₂) ₂ -	CH3-(CH2)2-	CH3-(CH2)2-	CH3	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(СН ₂) ₂ -СНОСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	CH3
Α	-(CH ₂)2-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₁ -	CH	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH3	-(CH ₂) ₂ -CH(-(СН;),-СНО	CH
Q	H	ш.	Ħ	Н	Ħ	Н	Н	H	H
Z	C,H,	CH5	C,H,	C,H,	C ₂ H ₅	C_2H_5	C _t H ₅	C ₂ H ₅	C,H,
Y	מ	ט	מ	βŁ	Br	Br	ರ	ט	ט
×	Ü	Ď	ם	ַ	ם	ฮ	Br	Br	Br
BspNr.	П-3	14	П-5	9-П	Т-П	8-П	6-П	П-10	п-11

Tabelle (Fortsetzung)

Isomer	æ	Θ.		•	:	β	G		1	٠,		•	4
Fp.°C	173	123	163	142	142	174	118	127	QI	•	QI	Ϊ́Ο	QI
R.	СН³	CH ₃ .	СН,	СН	C,H,	СН3	CH3	CH3	C ₂ H ₅		C ₂ H ₅	CHS	CH,
æ	H2)2-	CH ₂) ₂ -	CH3	1)2-	н	CH2)2-	(CH ₂) ₂ -	CH3	H		Ħ.	Щ	Н
A	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH3	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH,	-CH-CH-CH ₂ -	(CH ₂) ₃	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	CH ₃
. О	н	Ħ	н	H	D	H.	н	Н	- - - -) 		C,H,
2	C ₂ H ₅	C,H,	C ₂ H ₅	СДВ	СД	CH	СН	CHs	C,H,		C_2H_3	C ₂ H ₅	C,H,
X	Br	Br	Β'n	Br	Br	Br	Br	Br	ت ت		ם	Ð	ם
×	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br		Br	ົວ	ū
BspNr.	П-12	. П-13	П-14	П-15	П-16	ш-17	п-18	П-19	П-20		II-21	II-22	П-23

Tabelle (Fortsetzung)

Isomer		1	3	•	•	•	•		•	•	•	
Fp.°C	ĪĢ	QI	QI	QI	ΟΊ	Ü	Į	Ö	QI	IÖ.	Ü	09
. R ⁸	CH,	C,H,s	СН3	·CH³	CH	CH³	C,Hs	CH	CHS	CH.	C,H,	C ₂ H ₅
В	н	· H	I ₂)s-	-(CH ₂) ₅ -	H .	Ħ	Ħ	H	н	Ħ	H	H
A .	H	C,H,	-(CH ₂)s-)- (CE	i-C ₃ H,	. CH3	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂)4-	н .	CH,	C,H,	CH
Ω		CH,	н	Ħ	щ	Н) <u>)</u>)-		c-C ₆ H ₁₁	E.	C,H,
Z	C,H,	C,B,	CAR	C _H	C ₂ H ₅	C_2H_5	C _H s	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,	C,H,
¥	ರ	Ü	び	Br	Br	Br	じ	ם	ט	נו	ט	ū
×	ט	C	נו	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	ğ	Br
BspNr.	П-24	П-25	П-26	П-27	П-28	П-29	П-30	П-31	П-32	П-33	П-34	. П-35

Tabelle (Fortsetzung)

	·			•						
Isomer	ı		1	,	•	,			•	t
Fp.°C	. · · · · · · · · · · ·	Ü	ÇI	QI	Öl	110-113	86	105	107-108	111-112
R8	CH5.	СН3	C,H,	C ₂ H ₅	CH3	C,Hs	CH ³	CH ₃	CH3	. С.Н.
g	н	-5(1	H.	H	2)5-	H .	CH	CH,	CH	СН
A	CH3	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₃ -	H	-(CH ₂)s-	CH3	CH	C,H,	C,H,	
Ω	CH	Н		人	H	i-C ₃ H,	Ħ	H	ш.	H
Z	C _H s	C ₂ H ₅	CH.	C2H5	· C,H,	C,H,s	C,H,	C,H,	CAHs	C,H,
X	ರ	C	Ŗ	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br
×	Br	ğ	ם	D .	CI	C	D C	ט	ಶ	Ū
BspNr.	9Е-П	П-37	П-38	П-39	П-40	11-41	П-42	П-43	11.44	П-45

5

10

Beispiel Nr. XXIV-1

Zu 12,9 g 2,4-Dibrom-6-ethyl-phenylessigsäure tropft man bei Raumtemperatur 15,2 ml (0,20 Mol) Thionylchlorid. Man erwärmt nach Zutropfen auf 80°C bis die Gasentwicklung beendet ist, dann wird bei 50°C überschüssiges Thionylchlorid abrotiert, 40 ml abs. Toluol zugegeben, das Lösungsmittel erneut abrotiert und den Rückstand in 30 ml abs. THF aufgenommen (Lösung 1).

5,1 g 3-Amino-3-cyano-tetrahydropyran werden in 80 ml abs. THF vorgelegt, 5,6 ml (0,04 Mol) Triethylamin zugegeben und bei 0 - 10°C Lösung 1 zugetropft. Man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung gibt man in eine Mischung aus 200 ml Eiswasser/100 ml 1N Salzsäure-Lösung. Der Niederschlag wird abgesaugt und in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird getrocknet, einrotiert und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 14,4 g (83 % der Theorie), Fp. 98°C.

gende Verbingungen der rotmei (AAA v):

illgemeinen Angaben zur Herstellung erhi

In Analogie zu Beispiel (XXIV-1) und g

Fp.°C	154	169	131	162	134
В	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	C,H,	CH3	СН3	CH3
A	-(CH ₂) ₂ -(C,H,	C ₂ H ₅	C ₃ H,	<u></u>
Q	н	H	Ħ	Н	н
2	C _H ,	CH	C,H,	C2Hs.	C,H,
¥	Br	Br	Br	Br	Br
×	Br	บ	IJ	ם	ט
BspNr.	XXIV-2	XXIV-3	XXIV-4	XXIV-5	9-AIXX

Beispiel XV-1

Zu 100 g (0,310 Mol) 2,4-Dibrom-6-ethylphenylessigsäure werden 67,6 ml (0,93 Mol) Thionylchlorid bei Raumtemperatur zugetropft und anschließend auf 70°C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Man erhält 89 g (84 % der Theorie) des Phenylessigsäurechlorids (XV-1) vom K_p0,33 mbar 131°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (XV) hergestellt:

<u>Tabelle</u>

5

10

15

(XV)

Bsp-Nr.	Χ.	. Y ·	Z	Kp°C	mbar
XV-2	Ci	Cl	C ₂ H ₅		-
XV-3	Br	C1	C ₂ H ₅	-	-
XV-4	Br	Br	n-C ₃ H ₇	-	-
XV-5	Cl	Br	C₂H₅		

Alle anderen Säurechloride (XV-2) bis (XV-5) die für die Synthese der Verbindungen (II) eingesetzt wurden, wurden als Rohprodukte eingesetzt und nicht näher charakterisiert.

Beispiel (XVIII-1)

$$C_2H_5$$
 $C_2H_2CO_2H$

Zu einer Mischung aus 56 g (1 Mol) KOH in 65 ml Wasser und 130 ml Methanol tropft man bei Raumtemperatur 105 g (0,42 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XV-2) und erhitzt 5 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird mit 200 ml Wasser verdünnt und mit 250 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die wässrige Phase wird mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 82,5 g (100 % der Theorie), Fp.: 101°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung (WO 96/35664) wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (XVIII) erhalten:

Tabelle

5 ·

10

BspNr.	Х	Y	Z	Fp.°C
XVIII-2	Cl	Br	C ₂ H ₅	142
XVIII-3	Br	Cl	C₂H₅	155
XVIII-4	Br .	Br	C ₂ H ₅	156
XVIII-5	Br	Br	n-C ₃ H ₇	162
		·		

Beispiel (XIX-1)

Zur Lösung von 210 g (0,44 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XX-1) in 220 g Methanol tropft man bei 30-40°C 410 ml einer 30 %igen methanolischen Lösung von Natriummethylat, erhitzt 5 Stunden unter Rückfluss, kühlt auf Raumtemperatur ab und tropft konz. Schwefelsäure zu, bis die Lösung sauer ist. Man kocht eine Stunde unter Rückfluss, destilliert das Methanol ab und nimmt den festen Rückstand in Wasser auf. Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase 2mal mit Methylenchlorid, trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und engt ein.

10 - Ausbeute: 107,6 (67,5 % d. Theorie) vom K_p 0,05 mbar 60°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung (WO 96/35664) wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (XIX) erhalten:

Tabelle

5

$$\text{Y-CO}_2\text{CH}_3 \tag{XIX}$$

BspNr.	Х	Y	Z	Fp°C Kp.	mbar .
XIX-2	Cl	Br	C₂H₅	- , .	-
XIX-3	Br	Cl	C₂H₅	-	
XIX-4	Br	Br	C₂H₅	. •	-
XIX-5	Br	Br	n-C₃H₁	Öl	-

Beispiel XX-1

Zu 4,3 g (0,04 Mol) tert.-Butylnitrit und 4 g (0,03 mol) Kupfer-II-chlorid (wasserfrei) in 15 ml wasserfreiem Actonitril tropft man bei max. 30°C 31 ml (0,38 mol) 1,1-Dichlorethen zu. Anschließend tropft man ebenfalls bei max. 30°C 5,1 g (0,021 mol) 2,4-Dichlor-6-ethyl-anilin gelöst in 7 ml wasseerfreiem Acetonitril zu. Man rührt bei Raumtemperatur so lange nach bis die Gasentwicklung beendet ist. Die Reaktionslösung gibt man vorsichtig in 80 ml 20 %ige Salzsäurelösung und extrahiert mit 85 ml MTB-Ether. Die organische Phase wird mit 40 ml 20 %iger Salzsäurelösung gewaschen, anschließend getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert.

10 Ausbeute: 9,44 g (74,9 % der Theorie).

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung (WO 96/35664) wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (XX) erhalten:

Tabelle

5

15

BspNr.	X	. Y	Z
XX-2 ¹⁾	Cl	Br	C ₂ H ₅
XX-3 ¹⁾	Br	C1	C ₂ H ₅
XX-4 ¹⁾	Br	Br	C ₂ H ₅
XX-5 ¹⁾	Br	Вг	n-C ₃ H ₇

Die Verbindungen wurden als Rohprodukte in die Umsetzungen zu den Estern der Formel (XIX) eingesetzt.

Herstellung von 2,4-Dichlor-6-ethyl-anilin

Verbindung B

. 5

10

Zu 200 ml 37 %ige Salzsäurelösung gibt man bei Raumtemperatur 18,82 g (0,14 Mol) Kupfer-II-chlorid und tropft bei 50 - 60°C 12,12 g (0,1 Mol) 2-Ethylanilin zu. Man rührt 16 h bei 90°C, gibt dann erneut 13,45 g (0,1 Mol) CuCl2 zu und rührt weitere 16 h bei 90°C.

Bei Raumtemperatur werden 0,2 mol Na₂S₂O₃-Lösung zugesetzt und 15 min gerührt. Unter Kühlung wird Methylenchlorid zugesetzt und das Reaktionsgemisch mit konzentrierter NaOH-Lösung auf pH 11 gestellt. Die organische Phase wird getrocknet und eingeengt. Es erfolgt Filtration über wenig Kieselgel mit Methylenchlorid als Fließmittel.

Ausbeute: 6,8 g (42 % der Theorie)

Verbindung C

Zu 40,52 g (0,217 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel B in 227 ml Eisessig tropft man 22,20 ml (0,217 Mol) Acetanhydrid zu (exotherm). Man rührt 1 h nach und gibt dann 29,64 g (0.217 Mol) N-Chlorsuccinimid zu und rührt bei 100°C ca. 3 h nach.

Das Reaktionsgemisch wird bei 50° C im Vakuum eingeengt; das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2/H_2O gelöst, die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Es erfolgt Filtration über 500 g Kieselgel mit Methylenchlorid / Methanol 98:2 als Fließmittel.

Ausbeute: 17,6 g (32 % der Theorie)

Verbindung XXI-1

5

$$\mathsf{CI} \overset{\mathsf{CH}_3}{\underset{\mathsf{CI}}{\longleftarrow}} \mathsf{NH}_2$$

Zu 36,1 g (0,112 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel C tropft man 250 ml (3 Mol) konzentrierte Salzsäure, 360 ml (6 Mol) Eisessig und 32 ml Wasser. Man rührt 7 h unter Rückfluss.

Bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit konz. NaOH alkalisch gestellt; nach dem Absaugen des Salzes wird das Rohprodukt mit CH2Cl2 extrahiert und getrocknet. Es erfolgt Filtration über Kieselgel mit Methylenchlorid als Fließmittel.

Ausbeute: 19 g (63 % der Theorie).

Beispiel A

Aphis gossypii-Test

1

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollblätter (Gossypium hirsutum), die stark von der Baumwollblattlaus (Aphis gossypii) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 127 -

Tabelle A

pflanzenschädigende Insekten

Aphis gossypii-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 6 ^d
Bsp. I-1-a-4	200	15
bekannt aus EP-A-825 982		
Bsp. I-a-2	200	90
erfindungsgemäß	·	

5

Beispiel B

Bemisia-Test

Lösungsmittel:

7,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Baumwollpflanzen (Gossypium hirsutum), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege Bemisia tabaci befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 129 -

Tabelle B

pflanzenschädigende Insekten

Bemisia-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 10 ^d
Bsp. I-1-b-46	40	50
bekannt aus EP-A-825 982		
Bsp. I-b-2	40	100
erfindungsgemäß		

Beispiel C

Myzus-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 131 -

Tabelle C

pflanzenschädigende Insekten

Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 6 ^d
Bsp. I-1-a-4	8	60
bekannt aus EP-A-825 982		:
Bsp. I-a-2 erfindungsgemäß	8	95
Bsp.I-1-a-6/I-1-a-15 bekannt aus EP-A-825 982	8	0
Bsp. I-a-3 erfindungsgemäß	8	85.
Bsp. I-1-a-24 bekannt aus EP-A-825 982	1,6	0
Bsp. I-a-7 erfindungsgemäß	1,6	65

Beispiel D

Nephotettix-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (Oryza sativa) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Zikaden abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 133 -

Tabelle D

pflanzenschädigende Insekten

Nephotettix-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad in % nach 6 ^d
· _	zentration in ppm	III 76 Hacii O
Bsp. I-1-b-47	0,1	0 .
bekannt aus EP-A-825 982		
Bsp. I-b-3	0,1	40
erfindungsgemäß		
Bsp. I-1-a-18	10	0
bekannt aus EP-A-825 982		
Bsp. I-a-11	10	100
erfindungsgemäß		

Beispiel E

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 135 -

Tabelle E

pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 7 ^d
Bsp. I-1-b-47	100	65
bekannt aus EP-A-825 982		
Bsp. I-b-3	100	100
erfindungsgemäß		

Beispiel F

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 137 -

Tabelle F

pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 14 ^d
Bsp. I-1-a-18	1,6	0
bekannt aus EP-A-825 982		
Bsp. I-a-11	1,6	80
erfindungsgemäß		•

5

Beispiel G

Post-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu umd verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben, so dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1 000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

10

15 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Beispiel H

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung bespritzt, so dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1 000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

10

15 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

post-emergence Gewachshaus gayna Echinocinoa Lommi Sciana	Gewacusnaus	gavoa	Echinocino	ווסדו י	um ocian	a Songillum	TOTTTO	
Bsp. I-1-a-22		09	20	09	80	70.	0	
bekannt aus				,				
EP-A 825982		•						
Bsp. I-a-6		09	. 95	8	100	06	0, 10	
pre-emergence Gewächshaus gai/ha Weizen Soja Avena fatua Echinochloa Lolium Veronica	Gewächshaus	g ai/ha	Weizen	Soja	Avena fatua	Echinochloa	Lolium	Veronica
Bsp. I-1-a-22		09	30	0	20	20	80	40
bekannt aus								•
EP-A 825982			•		٠	٠.		-
Bsp. I-a-6		9	0	0	8	100	95	100

post-emergence Gewächshaus gai/ha Zuckerrüben	Gewächshaus	g ai/ha	Zuckerrüben	Cyperus		Abutilon	Ams	Amaranthus
Bsp. I-1-a-24		250	10	\$	50	20		20
bekannt aus				٠.				
Er -r. 02.3202 Bsp. I-a-7		250	0	φo	08.	80		. 02
pre-emergence	Gewächshaus g ai/ha Avena fatua Bromus	g ai/ha	Avena fatua	Bromus	Echinochloa		Matricaria	ria ·
Bsp. I-1-a-24		125	80	80		80		0
bekannt aus	٠							
EP-A 825982 Bsp. I-a-7		125	. 95	100		100		80
pre-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Mais	Soja	Digitaria	Echinochloa	hloa	Lolium
Bsp. I-1-b-46		30	0	0	30		0	20
Bsp. I-b-2		. 30	0	0	. 02		70	95

post-emergence Gewächshaus gaisha Zuckerrüben Alopecurus Avena fatua Bromus	Gewächshaus	g ai/ha	Zuckerrüben	Alopecuru	s Avena fatua	Вгоши		Digitaria Lolium Setaria	Setaria	
Bsp. I-1-a-17 bekannt aus FP-A 825982		30	20	50	10	20	05 05	30	09	
					. ,				• •	
Bsp. I-a-10		30	o		95	· 6	0 100		100	•
pre-emergence Gewächshaus g ai/ha	Gewächshaus	g ai/ha		opecurus A	Soja Alopecurus Avena fatua Bromus Digitaria	3romus	Digitaria			
Bsp. I-1-a-17	,	125	0	. 08	0	20	70	•		
bekannt aus										
EP-A 825982										
Bsp. I-a-10	-	125	0	100	06	8	100			

post-emergence Gewächshaus gai/ha Zuckerrüben Alopecurus	Gewächshaus	g ai/ha	Zuckerrüben	Alopecurus	Setaria	ı	
Bsp. I-1-a-18		250	,0	80	. 80		
bekannt aus							
EP-A 825982				•			
Bsp. I-a-11	•	250		. 100	100		
4		•					
post-emergence Gewächshaus gai/ha Alopecurus Avena fatua Setaria	Gewächshaus	g ai/ha	Alopecurus	Avena fatua	Setaria	Sinapis	
Bsp. I-1-a-5		250	0.2	70	0	0	
bekannt aus			• :				
EP-A 825982					•		
Bsp. I-a-5		. 250	. 95	100	100	70	

10

· 15

I. Herbizide Wirkung im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen oder in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus, während der Vegetationsperiode auch im Freien außerhalb des Gewächshaus, unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2-3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Ein- oder Drei-Blattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) oder Flüssigkeit (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha unter Zusatz von Netzmittel (0,2 bis 0,3 %) auf die Pflanzen und die Bodenoberfläche gespritzt. 3 bis 4 Wochen nach Behandlung der Versuchspflanzen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Verwendung von Safenern

Soll zusätzlich getestet werden, ob Safener die Pflanzenverträglichkeit von Testsubstanzen bei den Kulturpflanzen verbessern können, werden folgende Möglichkeiten für die Anwendung des Safeners verwendet:

- Samen der Kulturpflanzen werden vor der Aussaat mit der Safenersubstanz gebeizt
 (Angabe der Safenermenge in Prozent bezogen auf das Samengewicht)
- Kulturpflanzen werden vor Anwendung der Testsubstanzen mit dem Safener mit einer bestimmten Hektaraufwandmenge gespritzt (üblicherweise 1 Tag vor Anwendung der Prüfsubstanzen)
 - der Safener wird zusammen mit der Testsubstanz als Tankmischung appliziert (Angabe der Safenermenge in g/ha oder als Verhältnis zum Herbizid).

Durch Vergleich der Wirkung von Testsubstanzen auf Kulturpflanzen, welche ohne und mit Safener behandelt wurden, kann die Wirkung der Safenersubstanz beurteilt werden.

Beispiel für Gerste (Gewächshaus)

Bsp.	kg ai	HORVS + Mefenpyr*	HORVS ohne Mefenpyr
I-c-2	0,025	30	90

Beispiel für Weizen (Gewächshaus)

Bsp.	kg ai	TRZAS + Mefenpyr*	TRZAS ohne Mefenpyr
I-c-2	0,025	35	75
	0,013	15	.30

^{*)} einen Tag vor Applikation der Testsubstanz werden HORVS und TRZAS mit 100 g/ha Mefenpyr behandelt.

WO 2004/065366 PCT/EP2004/000036

- 147 -

Beispiel J

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten-Behandlung transgener Pflanzen

Testinsekt:

Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator:

10

15

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Domp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

- 148 -

Beispiel K

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

10

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewinschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I),

$$\begin{array}{c|c} & G & X \\ & & & \\ & & & \\ D & & & \\ \end{array}$$

in welcher

5 X für Halogen steht,

Y für Halogen steht und

Z für Ethyl oder n-Propyl steht,

und wenn

10

15

20

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkoxyalkyl,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten C₃-Cଃ-Ring, der gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogenalkyl substituiert ist,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenen im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus,

und wenn

G für eine der Gruppen

steht, worin

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

5

10

15

- R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hetaryl steht,
- R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
- R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden,

15

- A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl,
 Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes
 Cycloalkyl,
- B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht oder
- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
 - D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht oder
 - A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus.
 - 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - X für Chlor oder Brom steht,
 - Y für Chlor oder Brom steht,
 - Z für Ethyl oder n-Propyl steht,

und dann

- G für Wasserstoff (a) steht,
- 20 dann steht
 - A für Wasserstoff, oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl,
- 25 B für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-_{C1}-C₄-alkyl oder

10

20

25

- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₈-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist,
- D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, oder
- A und D gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiendiylgruppe

15 und wenn

G für eine der Gruppen

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl

oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- R³ für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Hálogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C1-C8-Alkyl, C1-C8-Halogenalkyl oder

10

5

15

20

25

20

 C_1 - C_8 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_3 - C_6 -Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

- für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl, C₂-C₂-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₀-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₀-Alkyl oder C₁-C₀-Alkoxy substituiertes C₃-C₂-Cycloalkyl,
 - B für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel
 ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl
 oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist,
 - D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C1-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C2-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, oder
 - A und D gemeinsam bevorzugt für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiendiylgruppe.
- 25 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - X für Chlor oder Brom steht,
 - Y für Chlor oder Brom steht,
 - Z für Ethyl oder n-Propyl steht,

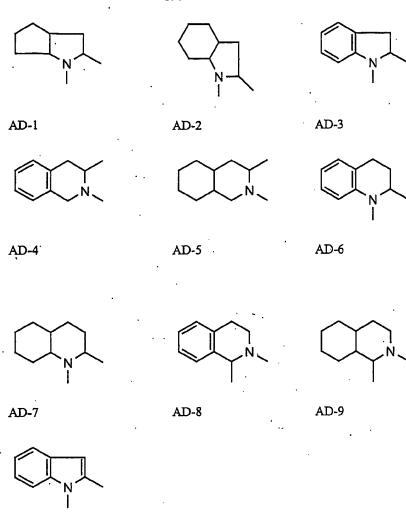
und wenn

15

20

- G für Wasserstoff (a) steht, dann steht
- A für Wasserstoff, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl,
- B für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder
- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₇-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiert ist,
- 10 D für Wasserstoff,
 - D auch für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy- C₂-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff oder C1-C3-Alkyl steht,
 - A und D gemeinsam für eine C₃-C₅-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert ist.

oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10



und wenn

G für eine der Gruppen

AD-10

in welchen

PCT/EP2004/000036

- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauer-

stoff ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl oder Poly- C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils ge-

10

5

15

20

10

15

25

30

gebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

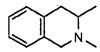
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,
 - A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₃-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C6-Cycloalkyl,
- B für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₇-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,
- 20 D für Wasserstoff oder
 - D auch für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy- C₂-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff oder C1-C3-Alkyl steht,
 - A und D gemeinsam für eine C₃-C₅-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert ist,

oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10

$$\bigvee_{N}$$

AD-1

AD-2

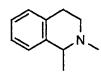


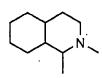


AD-4

AD-5







AD-7

AD-8

AD-9

AD-10

- 4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
- 5 X für Chlor oder Brom steht,
 - Y für Chlor oder Brom steht,
 - Z für Ethyl steht,
 - Z auch für n-Propyl steht,

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiert ist,

- D für Wasserstoff;
- 10 D auch für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-1

20 und wenn

15

G für eine der Gruppen

in welchen

- für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, Ē
- L für Sauerstoff steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

10

15

25

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor sub- \mathbb{R}^{1} 5 stituiertes C1-C6-Alkyl, C2-C6-Alkenyl, C1-C2-Alkoxy-C1-C2-alkyl, C1-C2-Alkylthio-C1-C2-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

> für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

> für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopentyl oder R^2 Cyclohexyl,

> oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- R^6 für Wasserstoff, für C1-C4-Alkyl, C3-C6-Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls 20 einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl,
 - R^7 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl,
 - R⁶ und R⁷ gemeinsam für einen C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,
 - für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Α Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
 - В für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder

10

- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy oder iso-Butoxy substituiert ist oder
- D für Wasserstoff oder D auch für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-Ï

- 15 5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - X für Chlor oder Brom steht,
 - Y für Chlor oder Brom steht,
 - Z für Ethyl steht,
 - Z auch für n-Propyl steht,
- 20 und wenn
 - G für Wasserstoff (a),

dann steht

- A für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Cyclopropyl,
- B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C_6 -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls einfach durch Methyl substituiert ist,

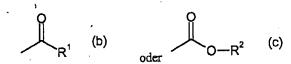
- D für Wasserstoff,
- D auch für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Cyclopropyl oder Cyclohexyl
- 5 mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, oder
 - A und D gemeinsam für eine C_3 - C_4 -Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Schwefel ersetzt ist oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-1

und wenn

G hervorgehoben für eine der Gruppen



15 dann steht

- R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl,
- R² für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder Benzyl,
- A für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Cyclopropyl,
- B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder

15

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl oder Methoxy substituiert ist,
- D für Wasserstoff,

D auch für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Cyclopropyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam für eine C_3 - C_4 -Alkandiylgruppe oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind für folgende Gruppe

AD-1.

 Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher die Substituenten die in der Tabelle angegebenen Bedeutungen haben.

X	Y	Z	D	A	В	G
Cl	Cl	C ₂ H ₅	н	-(CH ₂) ₂	-O-(CH ₂) ₂ -	H
Br	Br	C ₂ H ₅	Ĥ	-(CH ₂) ₂	2-O-(CH ₂) ₂ -	Н
Br	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂)-	-O-(CH ₂) ₃ -	H .

- 7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von
 - (A) Verbindungen der Formel (I-a),

WO 2004/065366 PCT/EP2004/000036

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II),

5

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R8 für Alkyl steht,

10

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, D, R¹, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

a) mit Säurehalogeniden der Formel (III),

WO 2004/065366 PCT/EP2004/000036

- 166 -

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

5

10

15

20

B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),

$$R^1$$
-CO-O-CO- R^1 (IV)

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),

$$R^2$$
-M-CO-Cl (V)

in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(D) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Ver-

bindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdümnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

. 10

15

20

B) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdümnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

(E) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, D, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),

$$R^3$$
-SO₂-Cl (VIII)

in welcher

5 .

15

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(F) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, L, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),

in welcher

L, R4 und R5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(G) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der Formeln (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),

$$R^{10} \sim R^{11}$$
Me(OR10)t (X) R^{12} (XI)

20 in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

WO 2004/065366 PCT/EP2004/000036

- 169 -

(H) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, D, L, R6, R⁷, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

5 mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

$$R^6-N=C=L$$
 (XII)

in welcher

10

15

20

25

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),

$$R^6 \longrightarrow N \longrightarrow CI$$
 (XIII)

in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

- Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bis 6 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden.
- 9. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bis 6.
 - 10. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bis 6 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
 - 11. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bis 6 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs.

WO 2004/065366 PCT/EP2004/000036

- 170 -

12. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bis 6 mit Streekmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

- 13. Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend
- a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenole der Formel (I), in welcher A, B, D, X, Y, Z und G die oben angegebene Bedeutung haben,

oder

- b') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I-a), in welcher A und B gemeinsam, mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl steht, welches durch Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Isobutoxy substituiert ist oder für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, worm eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist (DE-A- 10 146 910) und
- (c') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbesserte Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetylhexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlorchinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), a-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in

15

10

5

20

25

10

. 15

20

25

30

WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor). (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsāureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäuremethylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2.4-Dichlor-phenyl)-5-(1.1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, (2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäureallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlorchinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlorphenoxy-essigsaure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-{N-1-[4-(N-4,5-Dimethyl-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, benzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)dimethyl-harnstoff, benzolsulfonamid.

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)

- 172 -

$$(X^1)_n$$
 (IIa)

oder der allgemeinen Formel (IIb)

$$X^3$$
 A^2
 R^{15}
(IIb)

oder der Formel (IIc)

wobei

- n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
- A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

10

. 15

- n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
- A^2 für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,
- R^{14} für Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino oder Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino steht,
- R^{15} für Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino oder Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino steht,

10

·15

20

25

- R¹⁶ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,

 R¹⁷ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl,
- iertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,
- für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R¹⁷ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,
 - R¹⁹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 - R²⁰ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,
 - R²¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 - X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - X³ für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IId)

$$\begin{array}{c|c}
 & R^{23} \\
 & N \\$$

oder der allgemeinen Formel (IIe)

$$\mathbb{R}^{25} \xrightarrow[\mathbb{R}^{26}]{(\mathbb{X}^5)_n} \mathbb{R}^{22}$$

$$\mathbb{SO}_2 \xrightarrow[\mathbb{N}]{(\mathbb{X}^4)_n}$$
(IIIe)

wobei

5

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

R²² für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R²³ -für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

10

R²⁴ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,

15

R²⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,

R²⁶

für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-

15

Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R^{25} für jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_2 - C_6 -Alkandiyl oder C_2 - C_5 -Oxa-alkandiyl steht,

- X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl, the substitution of the subst
- X⁵ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy steht.
- 10 14. Mittel nach Anspruch 13, bei dem die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist:

Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazole-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron oder die Verbindungen IIe-5 oder IIe-11.

- 15. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäß Anspruch 13 auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken lässt.
 - Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 13 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzenwuchs.
 - 17. Verbindungen der Formel (XXIV)

in welcher

20

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In extional Application No PCT/EP2004/000036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D207/38 C07D C07C255/03 C07D471/04 C07D209/54 C07D309/14 C07D513/04 A01N43/16 A01N43/36 C07D487/04 C07D491/10 A01N43/38 A01N43/90 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO7D A01N IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° 1-5,7-17 χ WO 96/35664 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application page 107, line 1 - page 119, line 12; claims 1-6,12,17-21; examples I-1-a-1-I-1-g-1, II-1, II-2, XXXI-1, 1-5, 8-12; tables 1,10-14 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the International "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 21/06/2004 11 June 2004 Name and malling address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Hanisch, I

l

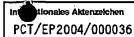
ERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Institutional Application No PCT/EP2004/00036

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9635664	Α	14-11-1996	DE	19545467 A1	14-11-1996
			AU	5762696 A	29-11-1996
			BR	9608229 A	29-12-1998
			CA	2220440 A1	14-11-1996
			CN	1473814 A	11-02-2004
			CN	1189153 A .B	29-07-1998
			DE	59609921 D1	09-01-2003
			WO	9635664 A1	14-11-1996
			EP	0825982 A1	04-03-1998
			ES	2184858 T3	16-04-2003
			JP	11505220 T	18-05-1999
			US	2003199572 A1	23-10-2003
			US	6380246 B1	30-04-2002
			US	6316486 B1	13-11-2001
			ZA	9603633 A	25-11-1996

INTERNATION ER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO7D207/38 CO7D209/54 CO7D309/ CO7D487/04 CO7D491/10 CO7D513/	/14 C07C255/03 /04 A01N43/16	
	A01N43/38 A01N43/90		110 211 107 00
	ternationalen Patentkiassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	nter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo CO7D A01N	ole)	
Recherchie	nte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	owelt diese unter die recherchier	en Gebiete tallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evil. v	erwendete Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, BEILSTEIN Data, WPI Data, Ch	HEM ABS Data	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorieº	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Beiracht kommenden Te	eile Betr. Anspruch Nr.
Х	WO 96/35664 A (BAYER AKTIENGESELL 14. November 1996 (1996-11-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 107, Zeile 1 - Seite 119, Zeile 1 - Seite 119, Zeile 1-1-a-1-1-1-g-1,II-1,II-2,XXXI-1, Tabellen 1,10-14	Ze1le 12; e ,1-5,8-12;	1-5,7-17
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Slehe Anhang Patentfa	milie
"A" Veröffer aber ni "E" älteres i Anmel "L" Veröffer scheln andere soll od ausgaf "O" Veröffer eine B "P" Veröffer dem bi	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : nillchung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen dedatum veröffentlicht worden ist ritlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) nitlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht nitlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der Internationalen Recherche	oder dem Prioritätsdatum v. Anmeldung nicht kollidiert, Erfindung zugrundellegendt Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besond kann allein autgrund dieser erfinderischer Tättigkeit ber "Y" Veröffentlichung von besond kann nicht als auf erfinderis werden, wenn die Veröffent Veröffentlichungen dieser kt diese Verbindung für einen "&" Veröffentlichung, die Mitglied	lerer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung cher Tätigkeit beruhend betrachtet lichung mit einer oder mehreren anderen (ategorie in Verbindung gebracht wird und Fachmann nahellegend ist
Name und P	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bedienste	ler
	Europäisches Patentami, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Hanisch, I	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In titlonales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000036

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokums	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 9635664	Α	14-11-1996	DE	19545467 A1	14-11-1996	
			ΑÚ	5762696 A	29-11-1996	
			BR	9608229 A	29-12-1998	
			CA	2220440 A1	14-11-1996	
			CN	1473814 A	11-02-2004	
			CN	1189153 A ,B	29-07-1998	
			DE	59609921 D1	09-01-2003	
			WO	9635664 A1	14-11-1996	
			EP	0825982 A1	04-03-1998	
			ES	2184858 T3	16-04-2003	
			JР	11505220 T	18-05-1999	
			US	2003199572 A1	23-10-2003	
			US	6380246 B1	30-04-2002	
			US	6316486 B1	13-11-2001	
			ZΑ	9603633 A	25-11-1996	